© WPI / CERWENT

- AN 1985-319327 [51]
- Optical glass with good anti-devitrification characteristics includes mixt. of metal oxides partially substd. with fluoride
- J60221338 Glass comprises 1-50 wt.% B2O3, 0-45 wt.% SiO2, 20-60 wt.% B2O3 + SiO2, 1-52 wt.% La2O3, 0.1-20 wt.% 12O3, 0-15 wt.% MgO, 0-30 wt.% CaO, 0-40 wt.% SrO, 0-50 wt.% BaO, 0-40 wt.% ZrO, 0-30 wt.% PbO, 1-60 wt.% MgO + CaO + SrO + BaO + ZrO + PbO, 0.5-15 wt.% Li2O, 0-10 wt.% ZrO, 0-30 wt.% Nb2O5, 0-20 wt.% WO3, 0-15 wt.% Al2O3, 0-20 wt.% GeO2, 0-20 wt.% HfO2, 0-30 wt.% Ta2O5, 0-35 wt.% Gd2O3, 0-20 wt.% Ga2O3, 0-20 wt.% In2O3, 0-15 wt.% P2O5, 0-20 wt.% TiO2, 0-10 wt.% Na2O + K2O + Cs2O, 0-2 wt.% As2O3 and/or Sb2O3, and 0-20 wt.% fluoride (as F) substitd. with a portion or all of the above metal oxide(s).
 - ADVANTAGE Glass has refractive index of 1.62-1.85, Abbe's number of 35-65, good antidevitrification characteristics, low transition temp. and improved hot shapability.(0/0)
- IW OPTICAL GLASS ANTI DEVITRIFY CHARACTERISTIC MIXTURE METAL SUBSTITUTE FLUORIDE
- AW OXIDE
- PN JP60221338 A 19851106 DW198551 007pp
- C03C3/06;C03C4/00
- MC L01-A01B L01-A02 L01-A03A L01-A03C L01-A06A L01-A06B L01-A06C L01-A06D L01-A07A L01-A07B L01-L05
- DC L01
- PA (OHIR) OHARA GLASS SEIZOSH
- AP JP19840074559 19840412
- PR JP19840074559 19840412

⑲ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭60-221338

@Int_Cl_1		識別記号	庁内整理番号		❸公開	昭和60年(19	85)11月6日
C 03 C	3/068 3/072 3/095 3/097 3/108 3/115 3/15 3/19 3/23		6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G				. ·
	4/00		6674—4G	審査請求	未請求	発明の数 1	(全 7 頁)

❷発明の名称 光学ガラス

> ②特 願 昭59-74559

29出 願 昭59(1984)4月12日

四発 明 者 上 敏 相模原市上灣3125-13 ⑪出 願 人 株式会社 小原光学硝 相模原市小山1丁目15番30号 子製造所

HIT

1.発明の名称 光学ガラス

2 . 特許請求の範囲

(!) 重畳%で、B2O3 1~ 50 %、SiO2 0~ 45 % ただし、B203+ SiO2 20~60%、La2O3 1~52%、 Y_2O_3 0.1~20%, MgO 0~15%, CaO 0~30%. SrO 0~40%, BaO 0~50%, ZnO 0~40%, PbO 0~30%、ただし、MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + PbO 1 ~ 80%. LizO 0.5 ~ 15%. ZrO2 0~10%, Nb2O5 0 ~30%, WO3 0~20%, Al203 0 ~15%, GeOz 0~20%, HfOz 0~20%, Ta 205 0 \sim 30%. Gd 203 0 \sim 35%. Ga 203 0 \sim 20 %. In 203 0 ~ 20%. P205 0~ 15%. TiO2 0~ 20 %. $Na_2O + K_2O + Cs_2O = 0 \sim 10\%$. As203 および/または Sb203 0 ~2 %および上記各金 屈元素の 1 種または 2 種以上の酸化物の 1 部また は全部と置換した那化物のFとしての合針 0~20 %を含有することを特徴とする光学ガラス。

(2) La 203 が 1~45%であることを特徴とする

特許請求の範囲第1項記載の光学ガラス。

- (3) Li20 が 1.1~15%であることを特徴とする 特許請求の範囲第1項ないし第2項のいずれかに 記載の光学ガラス。
- (4) MgO + CaO + SrO + BaO + 2nO + PbO & 5.1 ~60%であることを特徴とする特許請求の範 囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光学ガ ラス.

3 . 発明の詳細な説明

本発明は、屈折率 (Md) = 1.62 ~ 1.85 、 アッベ数 (yd) = 35 ~ 65 の範囲の光学恒数 と優れた耐失透性とを維持させつつ、低転移温度 特性を付与して熱間成形性を改蔔した新規な光学 ガラスに関する。

従来から、上記光学恒数を有する光学ガラスと しては、B203および La203を主成分とした種々の ガラスが知られている。たとえば、B20s - Si02-La203 - BaO - ZrOz系、B2O3 - La2O3 - Gd2O3 -R⁰O および/または Al₂O₃系 (R⁰O = 2 価金属酸 化物)、B203 - SiO2 - La203 - Y203 - ZrO2 -

Ta2Os 系および B2Os - SiOz - La2Os - Y2Os-2r0z - 2n0系符のガラスが、それぞれ特開昭 51-34914 号、特開昭48-81517号、特公昭52-48608号 および特開昭55-11884! 号等の各公報において 提案されている。しかし、これらのガラスは、い ずれも、有害成分の排除や耐失透性の改善等に重 点がおかれているだけであり、熱間成形性の改善 については、配磁がまったくなされていない。こ のため、この種のガラスは、全般に転移温度(以 下、Tgという) が高く、また高屈折低分散性の 優れたものはこの傾向が強くみられる。そのうえ、 これらのガラスのうち Gd2O3や Ta2Osを使用する 系のものは、原料コストが非常に高く不利である。 一般にTgの値は、ガラスの熱間成形性の難易度 を左右する大きな要因となっているが、軟化ガラ スをプレス成形する場合、プレス金型は、Tg近 傍の高温にさらされるため、ガラスのTgが高い ほどその表面が酸化や金属組織の変化等を生じて、 急速に劣化し、寿命が短かくなりやすい。上記問 題点の解決手段として、 企型の材料や構造等に関

する技術が知られているが、これらは、経済的不 利を伴ないやすい。

そこで、所望の光学特性および耐失透性等を 維持しつつ、低T8特性を付与して熱間成形性を 改善したガラスが要望されている。

本発明は、上記の実状にかんがみてなされたもので、その目的は、屈折率(nd)。1.62~1.85、ファベ数 (Vd)。35~65の範囲の光学恒数と大量生産し得るに十分な失透に対する安定性(耐失透性)とを維持させつつ、低Tg特性を付与した光学ガラスを提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため試験研究を重ねた結果、特定組成範囲の B203 - La203 - Y203 - R^{II}O - Li20 系において、上記所望の光学恒数と優れた耐失透性とを維持させつつ、一段と低いTgを付与し得るガラスが存在することを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明にかかる光学ガラスの組成の 特徴は、特許請求の範囲に記載のとおり、低量% で、 B20a 1 ~50%. Si02 0~45%

ただし、B203 + Si02 20~60%、La 203 1 ~52%、Y203 0.1 ~20%、MgO 0~15%、CaO 0~30%、SrO 0~40%、BaO 0~50%、ZnO 0~40%。PbO 0~30%、ただし、MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + PbO 1~60%、Li20 0.5~15%、ZrOz 0~10%、Mb20s 0~30%、MO3 0~20%、Al 203 0~15%、GeOz 0~20%、HfOz 0~20%、in 203 0~20%、P20s 0~15%、TiOz 0~20%、Na2O + K2O + Cs2O 0~15%、TiOz 0~20%、Na2O + K2O + Cs2O 0~10%、As2O3 および/または Sb2O3 0~2%および上記各金属元案の1 種または 2 種以上の酸化物の1部または全部と 環境した那化物のFとしての合計 0~20%を含有することにある。

これを要するに、本発明による B_2O_3 - $L_0 = 2O_3$ - Y_2O_3 - $R^{11}O$ - $L_1 = 2O$ 系ガラスは、上記目的達成に当り、 B_2O_3 - $L_0 = 2O_3$ - $R^{11}O$ 系ガラスに、種々の成分中、とくに Y_2O_3 および $L_1 = 2O$ の 2 成分を組合せれ存させることがきわめて重要であるという従来技術にない知見にもとづいて構成されている

点に特徴がある。

つぎに、上記のとおり、各成分の組成範囲を限 定した理由について述べる。

本発明の光学ガラスにおいて、 $B_2 O_3$ と SiO_2 成分は、ガラス形成成分として働くが、そのうち、 $B_2 O_3$ 成分の量が、1 %未満であるとガラスの失逸傾向が増大し、また50 %を超えると $B_2 O_3$ 成分の御発により均質なガラスを得難くなる。また、 SiO_2 成分の量が、45 %を超えると SiO_2 原料のガラス中への溶解性が悪化し、均質なガラスを得難くなる。さらに、 $B_2 O_3$ 成分と SiO_2 成分の合計量は、ガラスの失透防止のため20 %以上必要であり、このため $B_2 O_3$ の量が20 %未満の場合は、 SiO_2 成分が必要となる。また、これらの成分の合計量が80 %を超えると目標の光学恒数を維持できなく

La 203 成分は、所期の光学恒数をガラスに与えるのに有効な成分であるが、1%未満では目標の光学恒数を維持しがたくなる。また La 203成分は、52%まで含有させることができるが、45%以下で

特開昭60-221338(3)

あると、一段と、耐失透性に優れたガラスが得られるので好ましい。 Y₂O₃成分は、本発明のガラスにおいて、良好な耐失透性を維持しつつ、Li₂O 成分の大幅な導入を可能にする効果があることをみいだすことができた重要な成分であるが、その一、量が、0.1 %未満では、その効果が十分でなく、また、その量が20%を超えると、ガラスは逆に失透傾向が増大する。

MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO および PbOの各成分は、ガラスの耐失透性や均質性を向上させる効果があるが、これらの成分のうち、MgO および CaO は、それぞれ、15%および30%を超えるとガラスの失透傾向が増大し、また SrO、BaO、ZnO および PbOは、それぞれ40%、50%、40%および30%を超えるとガラスの化学的耐久性が悪化する。ただし、これら2価金属酸化物成分の上配諸効果を得るためには、これらの成分の1種または2種以上を合計量で少なくとも1%、好ましくは、5.1%以上合有させることが必要である。しかし、これらの成分の最が80%を超えるとガラスの化学

的耐久性が落しく悪化する。

Li20 成分は、前述のとおり、Y203成分との共存下において、ガラス中に広範囲に安定して合有させることができ、また、Tgを苦しく低下させることができるので、本発明のガラスにおいて重要な成分であるが、その量が 0.5%以上であると上記の効果が顕著となるが、より十分な効果を得るためには、1.1 %以上合有させることが好ましい。しかし、その量が 15 %を超えると失透傾向が増大する。

下記の成分は、本発明のガラスに不可欠ではないが、ガラスの光学恒数の調整、耐失透性または 化学的耐久性等の改容のため、必要に応じ添加す ることができる。

すなわち、2r02、Nb20s 、W03 および Al203の 各成分は、ガラスの安定化や化学的耐久性向上の ために有効であるが、これらの量が、それぞれ 10%、30%、20%および15%を超えると、逆にガ ラスは失透しやすくなる。

GeO2, H1O2, Ta 2O5, Gd2O5, Ga2O3 # # U

1n203 の各成分は、ガラスを安定化させるのに有 効であり、ガラスの諸特性を損なうことなく、そ れぞれ、20%、20%、30%、35%、20%および20 %まで含有させることができる。

P20s成分は、ガラスに低分散特性を与える効果があるが、その最が15%を超えると失透傾向が著しく増大する。

TiOz成分は、ガラスの化学的耐久性を向上させるのに有効であり、20%まで含有させることができる。しかし、その最が多くなるとガラスが着色するので、光線透過性能の良好なガラスを得るためには9%以下が好ましい。

Na₂O、K₂O および Cs₂O の各成分は、いずれもガラスの均質化を促進する効果があるが、これらの成分の1 種または2種以上の合計量が 10 %を超えると失透傾向が増大する。

As 203 および/または Sb 203成分は、ガラスの脱胞剤として用いるが、これらの1種または2種以上の合計量が2%を超えると失透傾向が増大する。

F成分は、ガラスの液相温度を低下させ、耐失 透性を向上させる効果があるが、上記金属元素の 1 種または2種以上の酸化物の一部または全部と 置換した那化物のFとしての合計量が20%を超え ると、ガラス溶触の際、F成分の揮発が多くなり 均質なガラスを得難くなる。

つぎに、本発明にかかる B203- La203 - Y203-R¹O - Li20 系の光学ガラスの実施組成例(No.1 ~ No.40)とこれとほぼ同等の光学恒数を有する公知の B203 - La203 - R¹O 系のガラスの比較組成例(No. I ~ No. VI)とを表-1に、またこれらのガラスの光学恒数(介d、 Yd)、転移温度(Tg) および失透試験結果を表-2に示す。また、衷-1に示した本発明の実施例No.17、No.21 およびNo.25 とこれらの実施例に近似しており B203 - La203 - R¹O 系ガラスに Li20 のみを添加した比較例No.A、No.BおよびNo.Cのガラスについて、それぞれ、失透試験結果を組成とともに表-3に示す。

表 - 2 および表 - 3 における失透試験結果は、

白金製の50ccポットにガラス試料808を入れて、電気が中で各ガラスの溶配性の難易度に応じ、1100~1350℃の温度で2時間溶配した後、降温して、各試料を1000℃および850℃でそれぞれ2時間保温した後、炉外に取り出して失動の有無を顕微鏡により観察したもので、その結果、失適が認められないガラスは○印で、また失適が認められたガラスは×印で示した。

(以下余白)

級-1

(単位: 重量%)

												(単位: 風後%)
No	B ₂ O ₃	· SiO2	la 203	Y 203	KgO	CaO	SrO	BaO	Zn0	Рьо	Li ₂ 0	その他の成分
1	30	21	11	6		12		14			1.7	No ₂ O 2 X ₂ O 1.3 Cs ₂ O 1
2	47	3	10	2	8	11	16.8				2.2	
3	14	16	1	1		12	4.5	20	10	1	7.5	P ₂ O ₅ 10 Al ₂ O ₃ 4
4	40	16	9	0.3	2	24		1			2.7	Al203 8
5	53	26	15	2		6	 	20	 		8	
6	35				4	4	3	2	 	 	3	LaF3 38 YF3 10 (F=15.2)
7	14	21	2	2		10	5	20	10	 	5	P205 7 A1203 4
8	25	21	13	2		13	13	 	 		13	1100
9	24	22	10	8		12		14		 	10	
10	41		15	13		 -			<u> </u>	 		Les te see
11	35	15	15	3		15	11		-	 	 	Laf3 15 Caf2 12 (F-10.2)
1	11.6	33.0	15.8						<u> </u>		6	
						ļ	<u>.</u>	38.6		<u> </u>		ZrO2 3.0
12	38	13	23	11		10			3		4	
13	25	22	9	3	2	2	14		8		3.5	Ta205 11.5
14	1	36	1	2		. 3	14	22	.8	7	1.5	2r02 4 As203 0.5

特開昭60-221338(5)

(単位:重量%) ·

No	B ₂ O ₃	SiO ₂	La 203	Y 203	KgO	Ca0	SrO	BaO	ZeO	Рь0	Li ₂ 0	その他の成分
15	34		37	. 8					2		3	SrF2 12 2mF2 4 KF 2 (F=5.8)
16	3	35	4	2	_		10	16	15	5	1.5	ZrO2 5 A1203 2 Na ₂ 0 I As ² 03 0.5
17	30	13	28	10		9		2	2		•	ZrO2 _1.3 As2O3 0.7
18	37	8	27	5.5		8		4	3		4	ZrO2 3 Gd2O3 4.5
II	(3.5	4.0	(3.4		-	7.2						ZrQ2 1.9
19	9	27	14	6		3	10	20	2		3	Zr02 5 7i02 1
20	34	6	24.5	13		5.5					3	ZrO2 4 Ga2O3 10
21	38	7	30	5		6		4	•		3	ZrO2 5
22	30		30	8					5.8		1.2	HfO2 11 GeO2 14
23	33	8	22	16		12		2	2		3	ZrO2 4
24	10	25	12	4	2	2	5	18	8	2	. 2	ZrO2 5 Te2Os 2 TiO2 1.5 Al 2O3 1 K2O 0.5
25	17	18	25	7		8		13			2.2	ZrO2 6 WO3 3 A1203 0.8
26	34.5		30	15			4.3				2.2	2rOz 2.5 LaF3 9 ZnF2 2.5 (F=2.5)
ш	31.0	9.5	45.0			4.5			3.0			ZrOz 6.0 Te2O5 1.9 As2O3 0.1
27	35	3	. 22	18		6					1.2	ZrO2 7 Ta2O5 7.8

(単位: 重量%)

No	8 203	SiO2	La 203	Y 203	NgO	CaO	Sr0	BaO	ZnO	PbO	Li ₂ 0	その他の成分
28	9	24	11	2	2	3	2	20	2	13	2.5	ZrO2 8 Ta2O5 1.5 TiO2 1.4 Sb2O3 0.6
29	15	18	. 20	4.7		3	5	20			2.5	ZrO ₂ 8 Ta ₂ O ₅ 3 TiO ₂ 2.8
IA	15	20	25			8		20				ZrO2 6 Ta2O 5 2 TiO2 4
30	2	30	2	1		7		20	2	27	2.5	ZrO2 8 Sb 203 0.5
31	30		16	4					35		2 .	Ta 205 13
32	30	1	45	10		-	i		4.4		1.8	Nb20 5 4
33	30	3	44	9			1		4.9		2.1	Ta ₂ O ₅ 2 Nb ₂ O ₅ 4
v	10	20	26			3		30				TiO2 4 Ta 205 2
34	20	8.5	30	4				3	21		1.5	Ta2Os 8 Nb2Os 4
35	37		25	5					5.3		1.2	HfO ₂ 1.5 ln ₂ O ₃ 15 Nb ₂ O ₅ 10
38	20	3	20	7	-				27.8		2.1	Ta 20 5 20 .
37	30		40	2				1	2		1.1	ZrOz 5.8 WO3 2 Ta 20s 7 Nb20s 6
38	20	5	: 33	1				4	20		1.2	2:02 3.8 WOs 8 Nb20s 4
٧ī	27	3	41					5	1			ZrO 2 8 WO 3 5 Nb 203 8 Ta 205 4
39	30		. 32	3					5.2		1.3	ZrO 2 3.5 WO3 5 Nb2Os 17
40	18	5.5	30	7					5	3.5	1.2	2rO z 5 WO 3 4 No 205 13.8 Ta 205 7

				•
Мо		短数	伝移程度	失近試験結果
	Nd	νď	Τη (ზ)	10000
1	1.6220	58.8	565	. 0
2	1.6278	60.0	563	0
3	1.6302	55.7	444	0
4	1.6310	59.0	565	0
5	1.6309	57.4	504	. 0
6	1.6352	62.2	490	o ·
7	1.6342	56.2	495.	0
8	1.8358	56.2	426	0
9	1.6395	58.4	462	0
10	1.8454	81.5	508	0
11	1.6450	58.3	523	О
I	1.650	55.0	683	0
12	1.6601	56.3	564	. 0
13	1.6658	53.2	552	. 0
14	1.6675	47.8	575	0 .

No	光学	恒数	転移型度	失近試験結果	
	ηd	Vα	Tg (*C)	10000	
15	1.6723	57.9	483	0	
16	1.8720	45.4	558	0	
17	1.6869	54.7	558	0	
18	1.6887	55.2	548	0	
11	1.889	55.9	678	0	
19	1.6914	49.8	567	0	
20	1.6839	53.8	598	0	
21	1.6953	54.5	567	0	
22	1.7001	55.0			
23	1.7051	53.5	550	0	
24	1.7038	45.8	554	0	
25	1.7175	49.8	579	0	
28	1.7287	54.7	565	0	
	1.7300	51.7	870	0	
27	1.7336	19.7	633	0	

No	光学	恒数	転移温度	失近試験結果
	Na	Vd	Tg (℃)	1 0 0 0 °C
28	1.7341	41.3	539	0
29	1.7355	45.7	580	0
ΙV	1.7333	45.5	885	0
30	1.7326	36.8	510	0
31	1.7438	45.4	513	0
32	1.7558	48.2		ı
33	1.7585	47.9	595	0
V	1.7835	40.6	680	0
34	1.7767	41.4	547	0
35	1.7820	35.5		
36	1.7931	42.5	512	0
37	1.8004	4314	618	0
38	1.8052	40.2	545	0
₹7	1.8084	40.7	870	0
38	1.8187	J8.5	585	0
40	1.8450	35.3	588	

(単位: 重量%)

		No . 17	No . A	No . 21	No . B	No . 25	No.C
	B ₂ O ₃ .	30	30	36	36	. 17 .	17
	Si02	13	13	7	7	18	18
	La203		38	30	35	25	32
	Y2 0 3	10		5		7	
	CeO	9	9	В	6	8	8
	BaO	2	2		4	13	13
,	2 n O	2	2	4	4		
	Li ₂ 0	4	4	3	. 3	2.2	2.2
	2102	1.3	1.3	5	5	6 .	6
	W03					3	3
	A 1 2 O 3		•			0.8	0.8
	A 2 2 0 3	0.7	0.7				
	Uq	1.8869	1.6899	1.6953	1.6968	1.7175	1.7188
	γd	54.7	54.5	54.5	54.4	49.8	49.7
失透試験	1000 ℃	.0	×	. 0	× .	0	×
結果	950 °C	0	×	0	×	0	×

表 - 2 にみられるとおり、本発明の実施例のガラスは、所期の光学恒数と良好な耐失透性とを有し、しかも、Tgが従来公知の比較例のガラスよりも低く、その改善効果が著しい。これに対し、比較例のガラスは、耐失透性が良好であるものの、Tgの値が非常に高い。

本発明の上記実施例の光学ガラスは、いずれも、 敵化物、炭酸塩、硝酸塩および弗化物等の原料を 適宜選択混合して、これを約 1100 ~ 1350 ℃で 溶融し、十分な攪拌と泡切れを行なった後、適当 な温度に下げて、プレス成形または偽込み成形す ることにより容易に製造することができる。

上巡のとおり、本発明のガラスは、特定組成域の 8203 - La203 - Y203 - R⁰0 - Li20 系の組成であるため、屈折率 (Nd) = 1.62 ~ 1.85 、

アッベ数 (Vd) = 35 ~ 65 の広範囲に及ぶ光学恒数と優れた耐失透性とを有し、しかも、従来のガラスと比較してTgが著しく低く、そのうえ、原料経済性にも優れている。したがって、本発明のガラスは、大量生産が可能であるのみならず、プレス成形において、企型の寿命を飛躍的に向上させることができるので、きわめて有用である。

特許出願人 株式会社 小原光学硝子製造所